

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-213963

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C08G 77/12  
C08G 77/46  
C09D183/12

(21)Application number : 2000-027960

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 04.02.2000

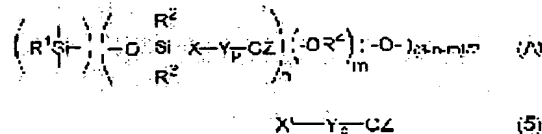
(72)Inventor : ISODA YUICHI  
MATSUMURA KOUZABUROU

(54) POLYSILSESQUIOXANE CONTAINING POLYOXYALKYLENE GROUP, ITS PRODUCTION METHOD, AND COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polysilsesquioxane which is well compatible with a polymer, does not cause bad effects, such as cloudiness, even when added in a large amount, and be compounded into a polymer and to provide a coating agent suitable for topcoating, optical applications, etc.

SOLUTION: A polysilsesquioxane containing a polyoxyalkylene group, having a number average mol.wt. of 50-10,000, and represented by formula A, wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are each a 1-20C alkyl, 4-10C cycloalkyl, or a 6-10C aryl-containing group; X is a 2-20C alkylene; Y is -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, or -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-; p is a number imparting an average mol.wt. of 100-4,000 to Yp; Z is H, a 1-20C alkyl, a 4-10C cycloalkyl, or a 6-10C aryl-containing group; n is 0.13.0; and m is 0-2.0 provided n+m is 9, 1-3.0 is produced by reacting a terminally SiH-containing polysilsesquioxane with a polyoxyalkylene having an alkenyl group and represented by the formula; X'-Yp-OZ, wherein X' is a 2-20C alkenyl; and Y, p, and Z are each the same as in formula A in the presence of a transition metal catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

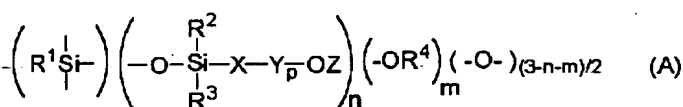
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Formula (A)

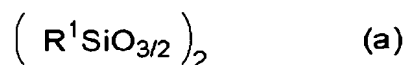
[Formula 1]



Independently R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in {type, respectively The alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, It is the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10, and the carbon number of; X is the alkylene group of 2-20.; Y -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, They are OCH(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>- or -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-. -; p The average molecular weight of a polyoxyalkylene segment (Y<sub>p</sub>) is the number with which are satisfied of 100-4000.; Z Hydrogen, It is the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10, and is; n=0.1-3.0, m=0-2.0, and n+m=0.1-3.0. Polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane which has the number average molecular weight which has the presentation expressed with] in the range of 500-10000.

[Claim 2] General formula (a)

[Formula 2]

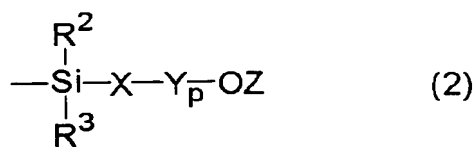


General formula [ the chain of the structural unit expressed with (however, R<sup>1</sup> is the same as the above), and ] (b) Reach (c).

[Formula 3]



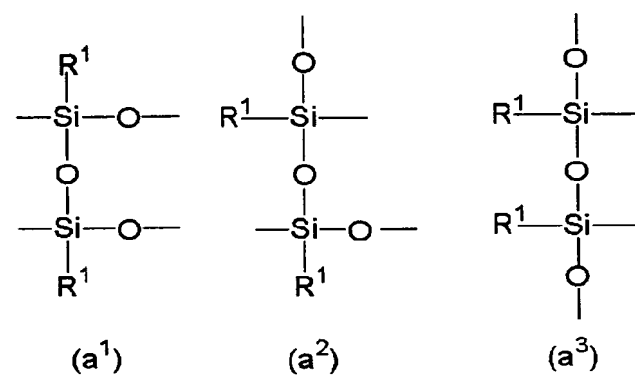
[-- however, [Formula 4] which consists of the radical all W is indicated to be by the degree type (2) or a radical shown by the degree type (2), and a radical shown by the degree type (3)



(However, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, X, Y, p, and Z are the same as the above.) -- expressing -- having -- a structural unit -- from -- becoming -- a structural unit -- content -- a mole ratio -- {-- (-- d --) -- : -- [-- (-- b --) -- + -- (-- c --) --] --} -- 1:0 . -- one - 1:3 -- it is -- being according to claim 1 -- a polyoxyalkylene group -- content -- poly -- silsesquioxane .

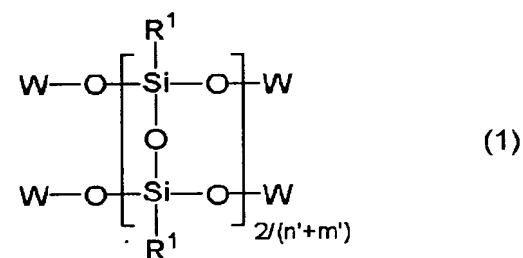
[Claim 3] the chain of the structural unit shown by said formula (a) -- a general formula (a1) -- and (a2) (a3) --

[Formula 5]



(-- the definition of R<sub>1</sub> is the same as the above.) -- polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane according to claim 2 which consists of association of a kind chosen from the group of the structural unit expressed, or two sorts or more of structural units.

[Claim 4] General formula [\*\* 6]



{-- the number of content mols of end group WO- to one mol of structural units n' and m' are indicated to be by said formula (a) here, respectively, and W- being shown -- n -- '=0.1-2.0, m'1.9 or less, and n' -- it is +m'=0.1-2.0 and the definition of each other notations is the same as the above. Polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane according to claim 2 expressed with}.

[Claim 5] The poly silsesquioxane and the general formula (5) which have a SiH radical at the end

[Formula 7]



The carbon number of {X' is the alkenyl radical of 2-20, and;Y is -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>-, or -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-.;p The average molecular weight of a polyoxyalkylene segment (Yp) is the number with which are satisfied of 100-4000, and;Z is the alkyl group of hydrogen, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10. The manufacture approach of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane characterized by making the polyoxyalkylene which has the alkenyl radical shown by} react under existence of a transition-metals system catalyst.

[Claim 6] The poly silsesquioxane which has a SiH radical at said end is a general formula (d).  
R<sup>1</sup>SiCl<sub>3</sub> ...(d)

It is a general formula (e) to one mol of ORGANO trichlorosilanes come out of and expressed.  
R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>ClSiH ...(e)

They are n mols and a general formula (f) about the ORGANO monochloro silane come out of and expressed.

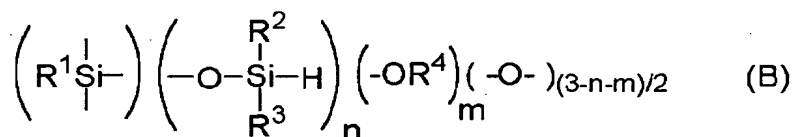
R<sup>4</sup>OH ...(f)

m mols (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in the above-mentioned formula are the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10 independently, respectively, and they are n=0.1-3.0, m=0-2.0, and n+m=0.1-3.0.) of alcohol come out of and expressed,

The manufacture approach of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane according to claim 5 which consists of being SiH radical content poly silsesquioxane obtained by making it react under existence of water.

[Claim 7] The poly silsesquioxane which has a SiH radical at said end is a formula (B).

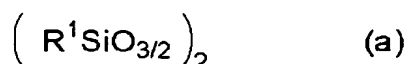
[Formula 8]



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in {type are the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10 independently, respectively, and they are;n=0.1-3.0, m=0-2.0, and n+m=0.1-3.0. The manufacture approach of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane according to claim 5 that the number average molecular weight which consists of a presentation expressed with} consists of being SiH radical content poly silsesquioxane in the range of 500-10000.

[Claim 8] The SiH radical content poly silsesquioxane [general formula which the poly silsesquioxane which has a SiH radical at the end shows below (a)

[Formula 9]

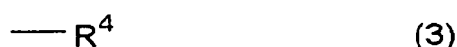


one mol of structural units expressed with {however, R<sup>1</sup> is the same as the above} -- receiving -- a general formula (b1) -- and (c1) --

[Formula 10]



(However, [Formula 11] which consists of a radical shown by the radical as which the whole of W1 is expressed in a degree type (6) or the radical shown by the degree type (6), and the degree type (3))



(-- the definition of R2, R3, and R4 is the same as the above.) -- the manufacture approach of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane according to claim 5 which consists of being SiH radical content poly silsesquioxane} which has 0.1-3.0 mols of the structural unit shown.

[Claim 9] The coating agent which contains the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, the polyol, and the curing agent of a publication in any 1 term of one to claim 4 term.

[Claim 10] The coating agent containing the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, the polyol, and the curing agent which were obtained by the manufacture approach given in any 1 term of five to claim 8 term.

[Claim 11] The paint film formed in any 1 term of one to claim 4 term of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane and polyol of a publication.

[Claim 12] The paint film formed in any 1 term of five to claim 8 term of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane and polyol which were obtained by the manufacture approach of a publication.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Description of the Prior Art]** Polyorganosiloxane is the useful ingredient which can give surface treatment functions, such as water repellence which this compound has, to a coated object by blending with organic polymers, such as acrylic resin, polyurethane, polyester, and an alkyd resin, and painting to a coated object as a coating agent. However, generally polyorganosiloxane and this organic polymer are deficient in compatibility, and the coating agent which blended the poly dimethylsiloxane which occupies the great portion of polyorganosiloxane becomes cloudy in many cases. Instead of this compound, JP,9-95536,A, JP,62-225533,A, JP,61-127733,A, JP,59-120633,A, JP,59-12932,A, JP,55-135136,A, JP,55-135135,A, JP,55-131022,A, Although nebula of a coating agent is suppressed when the poly dimethylsiloxane which introduced the polyoxyalkylene group indicated by JP,55-125121,A, JP,55-123620,A, and JP,49-40398,A is used When this coating agent was painted to a coated object, there was a problem which the paint film milks and it was still inadequate. [ of the field of compatibility ] On the other hand, not a poly dimethylsiloxane frame but the polyorganosiloxane by which a silicon atom is constituted from a rate that an oxygen atom is set to 1.5, to 1 is called poly silsesquioxane, and the function attracts attention.

**[0002]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The purpose of this invention is offering the poly silsesquioxane which there are no evils, such as nebula, even if compatibility with various organic polymers is good and an addition's increases, and can be blended with an organic polymer at a broad thing rate, and its manufacture approach. Moreover, it is offering the suitable coating agent for topcoat, an optical-system application, etc. which can give water repellence, a water resisting property, weatherability, etc.

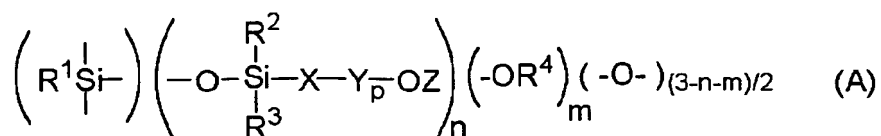
**[0003]**

**[Means for Solving the Problem]** As a result of repeating research wholeheartedly paying attention to poly silsesquioxane, by making the SiH radical content poly silsesquioxane obtained by carrying out the cohydrolysis of the ORGANO trichlorosilane and the ORGANO monochlorosilane with the water of the specified quantity carry out the hydrosilylation reaction of the polyoxyalkylene group content unsaturated compound under existence of a specific transition metal catalyst, this invention persons find out the new poly silsesquioxane of polyoxyalkylene group content, and came to complete this invention.

**[0004]** The polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention is shown by the one to 4 following term.

**[0005]** 1. Formula (A)

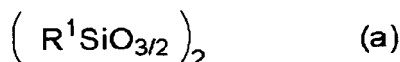
[Formula 12]



Independently R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in {type, respectively The alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, It is the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10, and the carbon number of; X is the alkylene group of 2-20.; Y -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, They are OCH(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub>- or -OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-. -; p The average molecular weight of a polyoxyalkylene segment (Y<sub>p</sub>) is the number with which are satisfied of 100-4000.; Z Hydrogen, It is the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4-10, and the aryl content radical of carbon numbers 6-10, and is; n=0.1-3.0, m=0-2.0, and n+m=0.1-3.0. Polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane which has the number average molecular weight which has the presentation expressed with} in the range of 500-10000.

[0006] 2. General Formula (a)

[Formula 13]

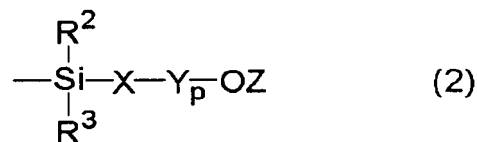


General formula [ the chain of the structural unit expressed with {however, R<sup>1</sup> is the same as the above}, and ] (b) Reach (c).

[Formula 14]



However, all W is [Formula 15] which consists of the radical shown by the degree type (2) or a radical shown by the degree type (2), and a radical shown by the degree type (3).



(--- however, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X, Y, p, and Z are the same as the above.) --- expressing --- having --- a structural unit --- from --- becoming --- a structural unit --- content --- a mole ratio --- {--- (--- d ---) --- : --- [--- (--- b ---) --- + --- (--- c ---) ---] ---} --- 1:0 . --- one - 1:3 --- it is --- said --- one --- a term --- a publication --- a polyoxyalkylene group --- content --- poly --- silsesquioxane .

[0007] 3. Chain of Structural Unit Shown by Said Formula (a) --- General Formula (a1) --- and (a2) (a3) ---

[Formula 16]





They are n mols and a general formula (f) about the ORGANO monochloro silane come out of and expressed.

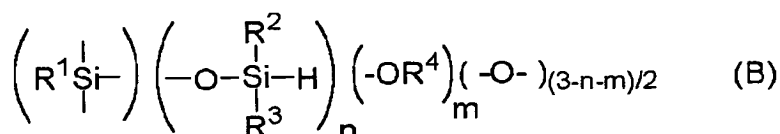
R<sub>4</sub>OH ... (f)

m mols (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> in the above-mentioned formula are the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1–20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4–10, and the aryl content radical of carbon numbers 6–10 independently, respectively, and they are n=0.1–3.0, m=0–2.0, and n+m=0.1–3.0.) of alcohol come out of and expressed,

The manufacture approach of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane given in said 5th term which consists of being SiH radical content poly silsesquioxane obtained by making it react under existence of water.

[0012] 7. Poly Silsesquioxane Which Has SiH Radical at Said End is Formula (B).

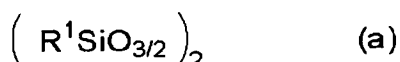
[Formula 19]



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> in {type are the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1–20, and the letter of branching, the cycloalkyl radical of carbon numbers 4–10, and the aryl content radical of carbon numbers 6–10 independently, respectively, and they are; n=0.1–3.0, m=0–2.0, and n+m=0.1–3.0. The manufacture approach of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane given in said 5th term which the number average molecular weight which consists of a presentation expressed with} becomes from it being SiH radical content poly silsesquioxane in the range of 500–10000.

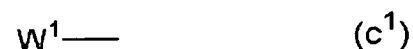
[0013] 8. SiH Radical Content Poly Silsesquioxane [General Formula Which Poly Silsesquioxane Which Has SiH Radical at End Shows Below (a)]

[Formula 20]



one mol of structural units expressed with {however, R<sub>1</sub> is the same as the above} -- receiving -- a general formula (b1) -- and (c1) --

[Formula 21]



(However, [Formula 22] which consists of a radical shown by the radical as which the whole of W<sub>1</sub> is expressed in a degree type (6) or the radical shown by the degree type (6), and the degree type (3))



(-- the definition of R2, R3, and R4 is the same as the above.) -- the manufacture approach of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane given in said 5th term which consists of being SiH radical content poly silsesquioxane} which has 0.1-3.0 mols of the structural unit shown.

[0014] The coating agent of this invention is shown by the 9 and 10 following term.

9. Coating agent which contains polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, polyol, and curing agent of publication in any 1 term of said one to 4 term.

10. The coating agent containing the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, the polyol, and the curing agent which were obtained by the manufacture approach given in any 1 term of said five to 8 term.

[0015] The paint film of this invention is shown by the 11 and 12 following term.

11. The paint film formed in any 1 term of said one to 4 term of that of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of a publication, and polyol.

12. The paint film formed in any 1 term of said five to 8 term of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane and polyol which were obtained by the manufacture approach of a publication.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The example of the substituent of the chemical formula in this invention is shown. As the shape of a straight chain, and a letter alkyl group of branching, methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, neopentyl one, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, DESHIRU, undecyl, dodecyl, etc. are raised as a substituent shown by R1, R2, R3, and R4. Cyclopentyl, cyclohexyl, etc. can be raised as a cycloalkyl radical. Moreover, as an aryl content radical, phenyl, tolyl, the xylyl, ethyl phenyl, benzyl, phenethyl, etc. can be mentioned. In them, especially, as a desirable substituent, in the case of R2 and R3, methyl, ethyl, n-propyl, n-hexyl, and phenyl are mentioned, and, as for the case of R1, methyl and in the case of R4, methyl, ethyl, and i-propyl are mentioned.

[0017] As a substituent shown by X, ethylene, trimethylene, tetramethylen, pentamethylene, hexamethylene, heptamethylene, octamethylene, nonamethylene, deca methylene, undecamethylene, dodeca methylene, tetra-deca methylene, etc. can be illustrated. As desirable X, a trimethylene radical is mentioned especially.

[0018] specifically as a substituent shown by Z, aryl content radicals, such as cycloalkyl radical; phenyls, such as alkyl group; cyclopentyl, such as hydrogen atom; methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, neopentyl one, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, DESHIRU, undecyl, and dodecyl, and cyclohexyl, tolyl, xylyl, ethyl phenyl, benzyl, and phenethyl, can be illustrated. Especially in them, hydrogen or a methyl group is desirable.

[0019] YP expresses a polyoxyalkylene segment, the average molecular weight of a polyoxyalkylene segment (Yp) is the number with which are satisfied of 100-4000, and the value of p of 3-460 is desirable. Moreover, as especially desirable Y, it is -OCH2CH2-.

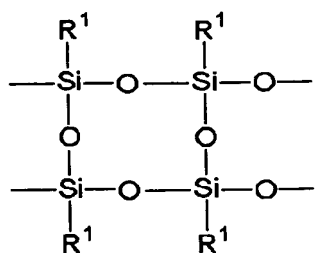
[0020] It sets to the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention, and is

a general formula (a).

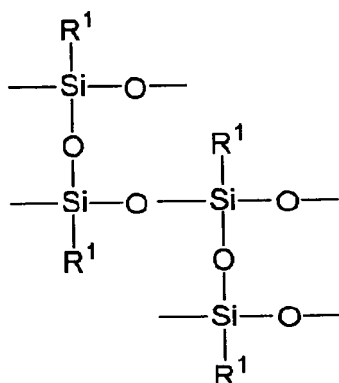
[Formula 23]



The chain of the structural unit expressed with [however, R1 is the same as the above] is association of a kind chosen from said formula (a1) and (a2) (a3) the group of the structural unit expressed, or two sorts or more of structural units, for example, is a joint chain [\*\* 24] of the shape of a ladder like a degree type.



Or a joint chain like a degree type [\*\* 25]



\*\*\*\*\* of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention is the mixed chain of these association, and WO- or W- (the definition of W is the same as the above) is combined as the side chain or end group of these chains.

[0021] The polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention is the so-called SiH content poly silsesquioxane and the so-called formula (5) which have the hydrogen atom combined with an end with Si.

[Formula 26]



The polyoxyalkylene which comes out and has the alkenyl radical shown can be manufactured by carrying out an addition reaction by the hydrosilylation reaction. In this reaction, it is desirable to use 1.0-2.0 mols of polyoxyalkylene which has an alkenyl radical to one mol of SiH(s) of SiH content poly silsesquioxane. Since it will become difficult for the polyoxyalkylene which has an unreacted alkenyl radical to remain in a system, and to remove this if it becomes 2.0 mols or more to which unstable unreacted SiH content poly silsesquioxane remains to an acid and a base in a product if fewer than 1.0 mols, it is not desirable. As for reaction temperature, it is desirable that it is 50 degrees C - 150 degrees C which is the temperature

which usually performs a hydrosilylation reaction. It is in the inclination for reaction time to become long, without a reaction advancing smoothly, below 50 degrees C. Since side reaction, such as siloxane chain scission, may advance above 150 degrees C, it is not desirable.

[0022] the following commercial items can be used for the polyoxyalkylene which has the alkenyl radical which is shown by the general formula (5), and which is come out of and shown, for example, the following things by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. are illustrated.

" -- uni-OKKUSU PKA- 5001" (polyethylene-glycol monoallyl ether of mean molecular weight 200 whose Y X' is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  in allyl group);

" -- uni-OKKUSU PKA- 5002" (polyethylene-glycol monoallyl ether of mean molecular weight 400 whose X' is allyl group and whose Y is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ );

" -- uni-OKKUSU PKA- 5003" (polyethylene-glycol monoallyl ether of mean molecular weight 450 whose X' is allyl group and whose Y is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ );

" -- uni-OKKUSU PKA- 5004" (polyethylene-glycol monoallyl ether of mean molecular weight 750 whose X' is allyl group and whose Y is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ );

" -- uni-OKKUSU PKA- 5005" (polyethylene-glycol monoallyl ether of mean molecular weight 1500 whose X' is allyl group and whose Y is  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ );

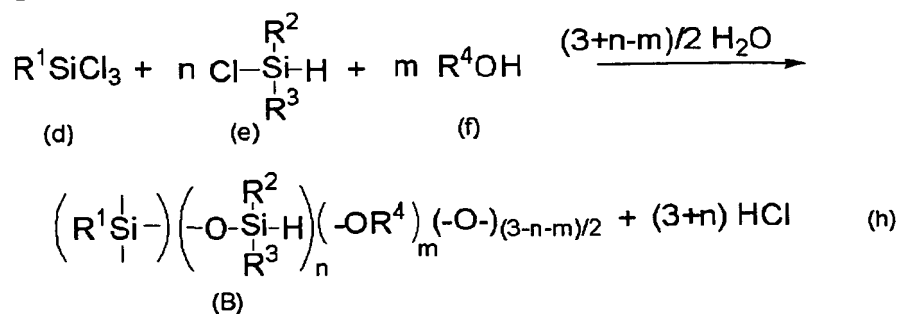
" -- uni-safe PKA-5014" (polypropylene-glycol monoallyl ether of the average molecular weight 1500 whose X' is an allyl group and whose Y is  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$  or  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ).

[0023] Generally as a catalyst used for a hydrosilylation reaction, a periodic-table metal of the 8th group element is desirable, and although platinum, a rhodium, iridium, a ruthenium, palladium, etc. are illustrated, specifically, the complex of platinum or a rhodium, and various olefins is used especially suitably. These catalysts can use the support catalyst and phosphine which the so-called homogeneous catalyst which dissolves in a solvent, carbon, a silica, etc. were made to support, an amine, potassium acetate, etc. with any gestalt of the catalyst made into the co-catalyst. Even if its about  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-6}$  mols are desirable and it uses  $1 \times 10^{-3}$  to  $1 \times 10^{-6}$  mols or more to one mol of SiH radicals in poly silsesquioxane, a catalyst becomes superfluous, it is uneconomical, and since the amount of catalysts tends to be influenced of the interfering substance of a minute amount by less than  $1 \times 10^{-6}$  mols and cannot acquire the stable reaction results, it is not desirable.

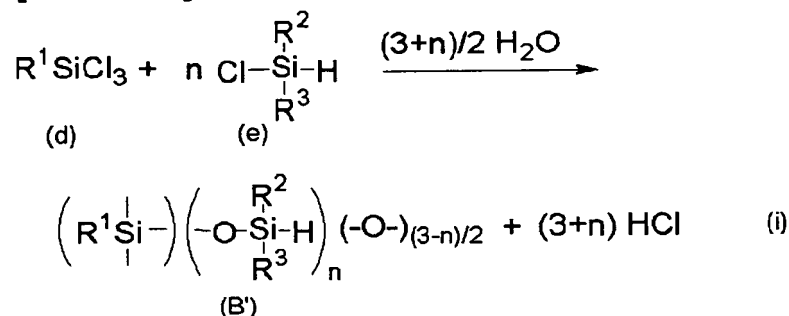
[0024] Although a suitable solvent may be used as long as it does not check a reaction if needed, although a reaction solvent is not necessarily required, solvents, such as poly silsesquioxane, toluene with the capacity to dissolve both of a polyoxyalkylene compound in homogeneity, methyl isobutyl ketone (MIBK), and butyl acetate, are desirable. Since the polyoxyalkylene which has an alkenyl radical is hygroscopic and a small amount of moisture is usually contained, in order to be stabilized and to perform a hydrosilylation reaction smoothly, it is desirable to carry out azeotropy to toluene etc. and to dehydrate before a reaction. Although the approach of pursuing reduction of SiH stretching vibration, for example by infrared-absorption-spectrum analysis or the approach of pursuing reduction of a Si-H proton by  $^1\text{H-NMR}$ , the approach of pursuing the presentation of both polymers with gel permeation chromatography, etc. are mentioned as a means to pursue advance of a hydrosilylation reaction, the approach by the infrared absorption spectrum from a viewpoint of the simple nature of measurement or dependability is suitable. After checking termination of a reaction, separation removal of the polyoxyalkylene component of the excessive amount which remains in a system can be carried out with a column chromatography. Bulking agents usually used, such as silica gel, can be used for the fixed bed, and solvents, such as toluene and a methanol, can be used for the moving bed.

[0025] The SiH content poly silsesquioxane used for the manufacture approach of this invention can be manufactured by the following reaction formula (h) and (i).

[Formula 27]

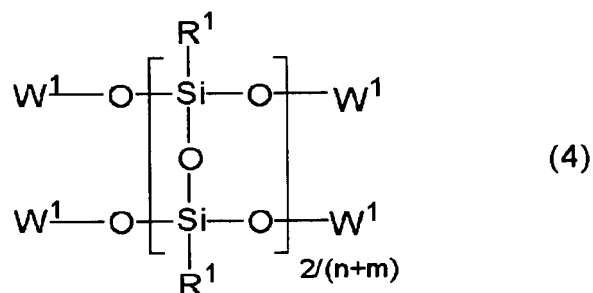


[Formula 28]



[0026] That is, a reaction formula (h) makes alcohol (f) react to the ORGANO trichlorosilane (d) and an ORGANO monochloro silane (e), the back, hydrolysis condensation is carried out with the water of the specified quantity, and SiH content poly silsesquioxane (B) is obtained. Moreover, a reaction formula (i) carries out hydrolysis condensation of the ORGANO trichlorosilane (d) and the ORGANO monochloro silane (e) with the water of the specified quantity, and SiH content poly silsesquioxane (B') is obtained (in the case [ Setting for a reaction (h). ] of  $m=0$ ). Reactions are  $n$  mols of an ORGANO monochloro silane (e),  $m$  mols of alcohol (f), and  $(3+n-m)$  of water / two mols to ORGANO (trichlorosilane d) 1 mol.  $0.1-3.0m$  of  $n$  are the values of the range of  $0-2.0$ , and  $n+m$  is  $1-3.0$ . In order to obtain the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of the ladder-like structure shown by the formula (1), it is a general formula (4).

[Formula 29]



[-- however, [Formula 30] which consists of a radical shown by the radical as which the whole of  $W^1$  is expressed in a formula (6) or the radical shown by the formula (6), and the formula (3)



Moreover, although the SiH content poly silsesquioxane expressed with the same as the above is required for R1, R2, R3, and R4, it can set to the above-mentioned reaction formula (h) and (i) in that case.  $n+m$  is one or less preferably two or less, and the thing of the amount of macromolecules is obtained, so that the value is small.

[0027] The coating agent of this invention consists of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, the polyols, and the curing agents concerning this invention. A curing catalyst, an additive, etc. may be blended if needed. Moreover, this polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, polyol, and a curing agent may use two or more kinds together, respectively.

[0028] As polyol, acrylic polyol, polyester polyol, fluorine content polyol, polyvinyl alcohol, polyurethane polyol, etc. are illustrated. As a commercial item of acrylic polyol, "AKURIDIKKU" (trademark) by Dainippon Ink & Chemicals, Inc., the "bamboo rack" (trademark) UA series by Takeda Chemical Industries, Ltd., "HITAROIDO" (trademark) by Hitachi Chemical Co., Ltd., "diamond NARU" (trademark) made from Mitsubishi Rayon, etc. are mentioned, for example. As a commercial item of polyester polyol, the "KERAKKU" trademark U series by Takeda Chemical Industries, Ltd. etc. is raised, for example. Moreover, as fluorine content polyol, "Lumiflon" (trademark) etc. by Asahi Glass Co., Ltd. is mentioned, for example.

[0029] Although the hydroxyl group of polyol, the isocyanate compound which can react, a melamine compound, etc. are mentioned as a curing agent, an isocyanate compound can use it suitably especially. As an example of an isocyanate compound, the poly isocyanate compounds, such as xylenediisocyanate of an isophorone diisocyanate [ of an aliphatic series system ], hexamethylene di-isocyanate or these polyhydric-alcohol addition type, buret type, and trimer type; aromatic series system, tolylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate, and a block isocyanate compound are mentioned. As a commercial item of an isocyanate compound, "bamboo NETO" (trademark) by Takeda Chemical Industries, Ltd., the "coronate" (trademark) made from Japanese Polyurethane Industry, the "duranate" (trademark) by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., etc. are mentioned, for example. One sort of isocyanate compounds can be used independently, and can also use two or more sorts together.

[0030] As for the blending ratio of coal of this polyol and this polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane, it is desirable to make polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane into 0.1 - 20 weight section to the solid content 100 weight section of polyol. Below in the 0.1 weight section, even if it is hard coming to demonstrate the property which polyorganosiloxanes, such as water repellence, have and blends more than 20 weight sections, if the effectiveness is enough and economical efficiency is taken into consideration, it will become disadvantageous. It can ask for the blending ratio of coal of this isocyanate compound from OH \*\* of this polyol. It is desirable that the number of mols of the NCO radical to one mol of OH radicals (NCO ratio) sets to 0.1-2. When a NCO ratio cannot say that less than 0.1 are enough as the solvent resistance of the paint film obtained etc. but a NCO ratio exceeds 2, there is an inclination for the workability of a paint film to become poor.

[0031] In order to promote crosslinking reaction, curing catalysts, such as a dibutyl tin JIRAU

rate and aluminum tris acetyl acetate, may be used for the coating agent of this invention. further -- the need -- responding -- a dehydrating agent, a pigment, a dispersant, a defoaming agent, a thickener, and a sedimentation inhibitor -- it hangs down and additives, such as an inhibitor, a leveling agent, a flattening, an abrasion inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, an antioxidant, and an antimicrobial agent, may be added. Especially a limit does not have the operating rate of an additive, and it can add and use the operating rate of well-known common use to polyol according to an application.

[0032] The paint film of this invention is obtained by applying the coating agent containing polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane. As the approach, any of the roll coater method, the blade coating-machine method, the gravure coating-machine method, the beat coating-machine method, the curtain flow coater method, a dip painting cloth method, and a spray coating cloth method may be used, and it can apply to one side or both sides of a base material. After spreading, although it can be made to harden at the temperature of ordinary temperature -300 degree C arbitration, for the promotion of vaporization of a solvent, and promotion of crosslinking reaction, it is desirable to carry out stoving for 5 second - 60 minutes at the temperature of 60-250 degrees C. The setting time is made short and the setting time can be further shortened by using a curing catalyst together, so that curing temperature is high. Moreover, in order to promote crosslinking reaction after paint, care-of-health processing of the paint object after spreading desiccation can also be carried out for one - seven days at the temperature of 30-120 degrees C.

[0033] As a coated object of the coating agent containing the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention, a metal, an inorganic material, plastics, and composite material are mentioned. As a metal, stainless steel, aluminum, a tin plate, galvanized iron, a mild steel plate, copper, brass, various galvanized steel sheets, titanium, etc. are mentioned. The metal base which performed surface treatment, such as chemical conversion and alumite processing, can also be used suitably. As an inorganic material, glass, mortar, a slate, concrete, a tile, etc. are mentioned. The product into which plastic parts, such as the polypropylene which performed surface preparation, polyethylene, an acrylic, a polycarbonate, polystyrene, polyethylene terephthalate, nylon, polyester, rubber, and an elastomer, and these were processed in the shape of a film as plastics is mentioned. As a composite material, the sandwiches material which stuck fiber strengthening thermosetting plastic (FRP), fiber strengthening thermoplastics (FRTP), a laminate and a metal, and the organic substance by pressure, the plastics which carried out the metal vacuum evaporation film are mentioned. By containing polyorganosiloxane, the coating agent of this invention is excellent in a water resisting property and weatherability, and can be used suitable for the object for the building materials of an outdoor-type way, the topcoat for vehicles, etc.

[0034]

[Example] Although an example is shown below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited at all by the following example. Physical-properties measurement in an example was performed by the following approach.

Infrared absorption spectrum: Jasco Corp. make It carried out by the liquid membrane method using "IR-700."

<sup>1</sup> H-NMR: Use "FX-90made from JEOL Industry Q", and it is a solvent. It carried out by CDCl<sub>3</sub>. Number average molecular weight of poly silsesquioxane: Polystyrene conversion number average molecular weight was measured the following condition with gel permeation chromatography (GPC).



column: -- the TOSOH CORP. make -- three, column G4000X, G3000X, and G2000X, -- this sequence -- connecting -- column temperature: 40 degree-C, eluate: tetrahydrofuran, and flow rate: -- it carried out by coming out 1 ml/min. a pump -- the Jasco Corp. make -- "PU-980" and a detector -- the Jasco Corp. make -- "830-RI" was used.

[0035] Evaluation of a coating agent: After using and painting the applicator of 150 micrometers of Wet thickness on the glass plate and air-drying a coating agent for 10 minutes, hardening was performed for 30 minutes at 120 degrees C among hot blast, the paint film was formed, and the following physical properties were measured about this paint film.

The contact angle of water: The contact angle of the waterdrop dropped on the paint film was measured using the contact angle meter ("CA-DT mold made from Consonance Interface Science").

Turbidity of a paint film: "NDH[ by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. ]-300A" was used.

The appearance of a paint film: Viewing estimated on the following criteria.

O ..... Transparence x ..... Milkiness [0036] The preparation tap funnel of example 1(I) SiH radical content poly silsesquioxane, a cooling pipe, sampling tubing, and a thermometer taught n-propyl trichlorosilane 177.5g (1.00 mols), dimethyl chlorosilane 47.3g (0.5 mols), and toluene 46.1g to 500ml 4 Thu opening flask by which the desiccation nitrogen purge was attached and carried out, and fully carried out the nitrogen purge of the inside of a system to it further. It kept at 5 degrees C or less on the ice bath, stirring this taught mixed liquor with a magnetic stirrer, and tetrahydrofuran (THF) 63g and the mixed liquor of 31.5g (1.75 mols) of water were dropped over about 4 hours from the tap funnel. After dropping termination, with the oil bath, it heated to 80 degrees C and riped for 1 hour. In order to remove Cl atom which adds triethylamine 20.2g and is combined with Si of the amount of traces after 1-hour heating churning by making reaction mixture into basicity, 4.5g of water was added, and it riped for 2 hours. After washing the obtained slurry in order of an acetic-acid water solution, a saturation sodium-hydrogencarbonate water solution, and pure water, it dried using sulfuric anhydride magnesium. By the rotary evaporator, the solvent was distilled off and R1=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R2=R3=CH<sub>3</sub>, n= 0.5, and m=0} (compound 1) were obtained in 103g transparent and colorless SiH radical content poly silsesquioxane {type (B). (II) -- manufacture [ of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane ]: -- polyoxyethylene (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "PKA-5001", molecular weight 200) 16.5g which has an allyl group, above-mentioned SiH radical content poly silsesquioxane (compound 1) 20.0g, and toluene 20.0g were taught to the end, and the nitrogen purge of the inside of a system was fully carried out to 100ml 3 Thu opening flask with which aquametry tubing and a thermometer were attached. The infrared-spectrum chart of the solution extracted in this phase is shown in drawing 1 . Stirring this solution with a magnetic stirrer, it heated with the oil bath and reflux dehydration was performed for 2 hours. After lowering vessel temperature to 80 degrees C, 19micro of 3% xylene solutions L of 1 and 3-divinyl-1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane platinum complexes was added in the syringe as a catalyst, and heating stirring was carried out for 1 hour. Since the absorption (2128cm<sup>-1</sup>) originating in the SiH stretching vibration looked at by the spectrum ( drawing 1 ) of (a compound 1) had disappeared completely, the infrared absorption spectrum ( drawing 2 ) of the obtained reaction generation liquid checked that the addition reaction was completed. By carrying out the column chromatography which used silica gel as the fixed bed and used toluene as the moving bed about the obtained reaction generation liquid, the superfluous polyoxyethylene was removed and the 20g \*\*\*\*\* liquid (compound 2) was obtained. this (compound 2) -- number average molecular weight was 1726. compounds 1 and 2 -- each 1

H-NMR spectrum was shown in drawing 3 and drawing 4. The comparison of these spectrums shows that the Si-H proton looked at by the compound 1 has disappeared completely with a compound 2. more than -- a result -- from -- a compound -- two -- {-- a formula -- (-- A --) -- setting -- R -- one -- = -- n-C -- three -- H -- seven -- R -- two -- = -- R -- three -- = -- CH -- three -- X -- = -- (CH<sub>2</sub>) -- three -- Y -- = -- OCH -- two -- CH -- two -- p -- \*\* -- 3.5 -- Z=H -- n -- = -- zero . -- five -- m -- = -- zero --} -- it is -- number average molecular weight -- the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of 1726 -- having judged .

[0037] Manufacture of example 2 polyoxyalkylene-group content poly silsesquioxane: The polyoxyethylene which has an allyl group at the end was performed like example 1-(II) except having changed 37.3 (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "PKA-5002", molecular weight 400)g and the amount of catalyst solutions into 38microL, and 30g (compound 3) of \*\*\*\*\* liquids was obtained. this (compound 3) -- number average molecular weight was 2530.

[0038] preparation example 1- of example 3(I) SiH radical content poly silsesquioxane -- (I) -- applying correspondingly -- SiH radical content poly silsesquioxane -- {-- in the formula (B), R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>, n=0.2, and m=0} (compound 4) were prepared. (II) -- manufacture [ of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane ]: -- except for having changed into 7.8 (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "PKA-5002", molecular weight 400)g the polyoxyethylene which has SiH radical content poly silsesquioxane and has an allyl group at the end above (compound 4), and having changed the amount of catalyst solutions into 30microL -- example 1- it carried out like (II). The 23g \*\*\*\*\* liquid (compound 5) was obtained. this (compound 5) -- number average molecular weight was 3420.

[0039] A tap funnel, a cooling pipe, sampling tubing, and the protecting tube were attached in 500ml 4 Thu opening flask fully dried under the preparation nitrogen air current of example 4(I) SiH radical content poly silsesquioxane, n-propyl trichlorosilane 177.5g (1.00 mols), dimethyl chlorosilane 23.7g (0.25 mols), and toluene 46.1g were taught to it, and the nitrogen purge of the inside of a system was fully carried out to it. It kept at 5 degrees C or less on the ice bath, stirring a solution with a magnetic stirrer, and ethanol 11.5g (0.25 mols) was dropped over about 30 minutes from the tap funnel. Furthermore, the mixed liquor of THF54g and 27.0g (1.50 mols) of water was taught to the tap funnel, and this was dropped over about 4 hours. After dropping termination, with the oil bath, it heated to 80 degrees C and riped for 1 hour. In order to remove Cl atom which adds triethylamine 20.2g and is combined with Si of the amount of traces after 1-hour heating churning by making reaction mixture into basicity, ethanol 9.2g was added and it riped for 2 hours. After washing the obtained slurry in order of an acetic-acid water solution, a saturation sodium-hydrogencarbonate water solution, and pure water, it dried using sulfuric anhydride magnesium. In a rotary evaporator, a solvent is distilled off and it is R<sub>1</sub>=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n=0.25, and m=0.25 in a 92.9g transparent and colorless SiH radical content poly silsesquioxane {type (B). } (compound 6) was obtained. (II) -- manufacture [ of polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane ]: -- except for having changed into 21.0 (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make "PKA-5002", molecular weight 400)g the polyoxyethylene which has SiH radical content poly silsesquioxane to the above-mentioned compound 6, and has an allyl group at the end, and having changed the amount of catalyst solutions into 31microL -- example 1- it carried out like (II). 30g (compound 7) of \*\*\*\*\* liquids was obtained. this (compound 7) -- number average molecular weight was 2430.

[0040] 1.0g of the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane (compound 2) obtained by manufacture example 1-(II) of example 5 coating agent, acrylic polyol -- {(OH \*\* 51.1, NV50%)

-- the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make -- "A-801" --} 20.0g Put 6.1g (OH=1mol / one mol of NCO / acrylic polyol of the poly isocyanate) of the poly isocyanate [(12.6% of NCO contents) "bamboo NETO D[ by Takeda Chemical Industries, Ltd. ]-160N"] into 50ml screw tubing, and it is fully stirred. The coating agent was obtained. The physical properties of the paint film obtained by the predetermined approach using this coating agent are shown in Table 1.

[0041] It carried out like the example 5 except having changed the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane used in an example 6 and the seven examples 5 into the compounds 3 and 5 compounded in the examples 2 and 3, respectively.

[0042] the polyoxyalkylene group content poly dimethylsiloxane shown by the following formula in the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane added in the example of comparison 1 example 5 -- {-- the Chisso Corp. make -- "XT-3000" (compound 8) -- it carried out like the example 5 except having changed into}.

[Formula 31]

[0043] It carried out without adding the \*\* polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane used in the example of comparison 2 example 5.

[0044] example of comparison 3-5 polyoxyalkylene-group content poly silsesquioxane (compound 2) -- the (compound 1) of Si-H radical content poly silsesquioxane, and (a compound 4) (it carried out like the example 5 except having changed into the compound 6.), The physical-properties value is shown in Table 1.

[0045]

[Table 1]

	ポリシルセスキ オキサン	外観 *1)	濁度 %	水接触角 °
実施例5	化合物2 *2)	○	0.0	94
実施例6	化合物3 *2)	○	0.0	90
実施例7	化合物5 *2)	○	0.0	93
実施例8	化合物7 *2)	○	0.0	90
比較例1	化合物8 *4)	×	1.4	86
比較例2	—	○	0.0	81
比較例3	化合物1 *3)	×	71.2	96
比較例4	化合物4 *3)	×	66.4	90
比較例5	化合物6 *3)	×	74.0	92

\*1) O : transparence, x: milkiness \*2 Polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane \*3 of this invention Si-H radical content poly silsesquioxane \*4 Polyoxyalkylene group content poly dimethylsiloxane [0046] When the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention was blended with the system which uses and hardens the poly isocyanate to acrylic polyol as mentioned above, the paint film excellent in transparency was obtained, and

water-repellent grant was attained by the paint film. (Examples 5-8) In the case of the compound which gave polyoxyalkylene chain to poly dimethylsiloxane to this, compatibility is inadequate, and the paint film milked it. (Example 1 of a comparison) Although the water-repellent function did not change when the same trial was carried out by SiH radical content poly silsesquioxane before giving polyoxyalkylene chain again, the paint film was milked severely. (Examples 3-5 of a comparison)

[0047]

[Effect of the Invention] The polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention has good compatibility with various organic polymers, and it is possible for there to be no evils, such as nebula, even if an addition increases, and to blend with an organic polymer at a broad thing rate. Moreover, since the coating agent of this invention contains the polyoxyalkylene group content poly silsesquioxane of this invention, a very transparent paint film is obtained. Therefore, since paint can give water repellence, a water resisting property, weatherability, etc. to a coated object while being able to use it suitable for a topcoat application or an optical-system application etc. which cares about a paint appearance and a feeling of a result, the application range is wide.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In \*\*\*\*\* 1, it is an infrared-absorption-spectrum chart before catalyst addition.

[Drawing 2] In \*\*\*\*\* 1, it is an infrared-absorption-spectrum chart after catalyst addition.

[Drawing 3] It is 1 H-NMR spectrum chart of \*\*\*\*\* 1.

[Drawing 4] It is 1 H-NMR spectrum chart of \*\*\*\*\* 2.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

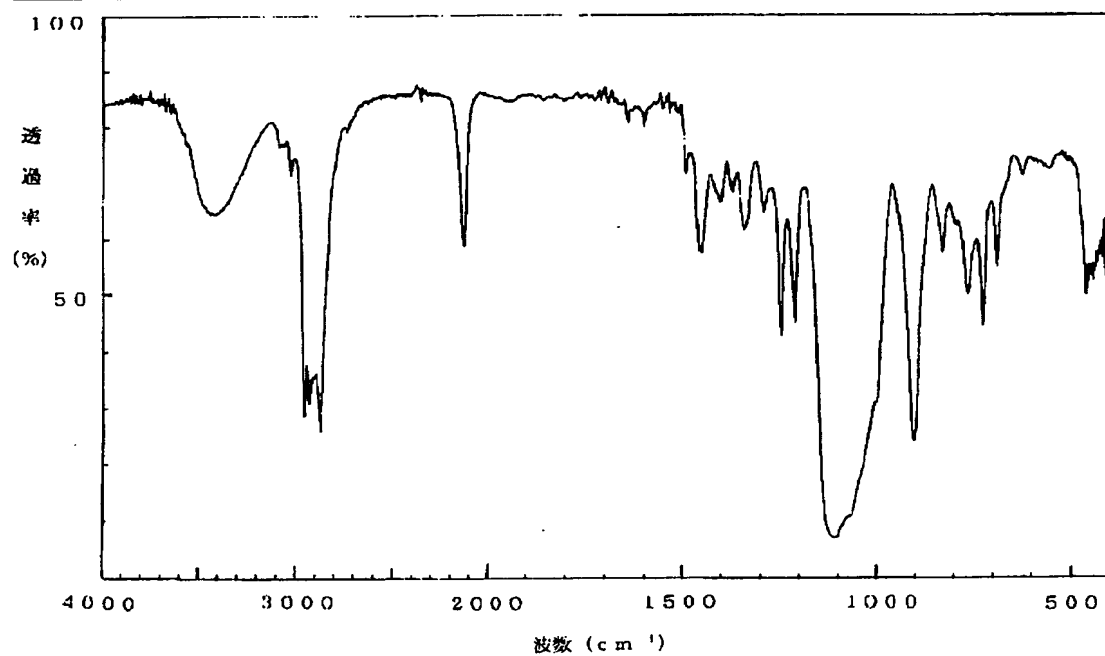
3.In the drawings, any words are not translated.

---

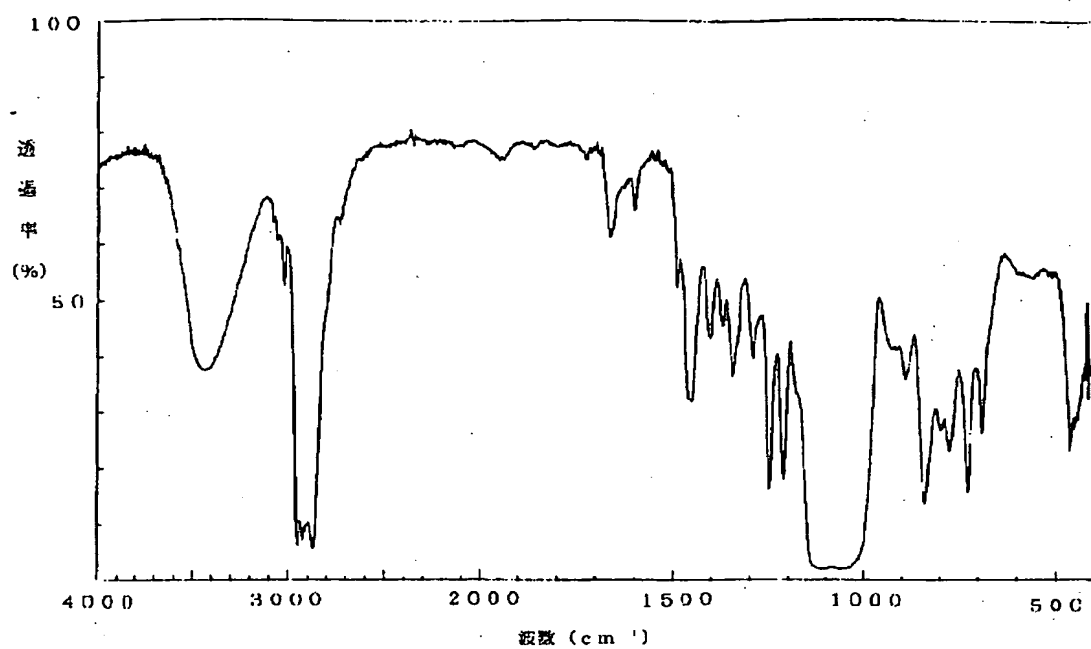
**DRAWINGS**

---

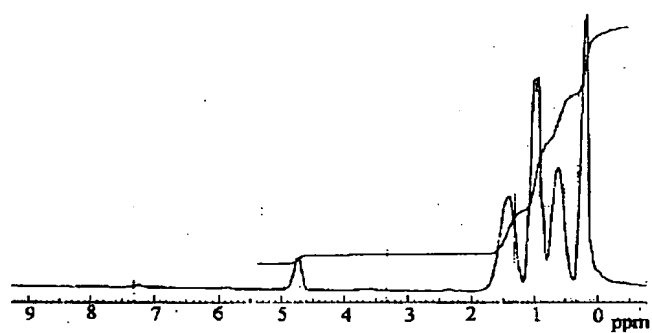
[Drawing 1]



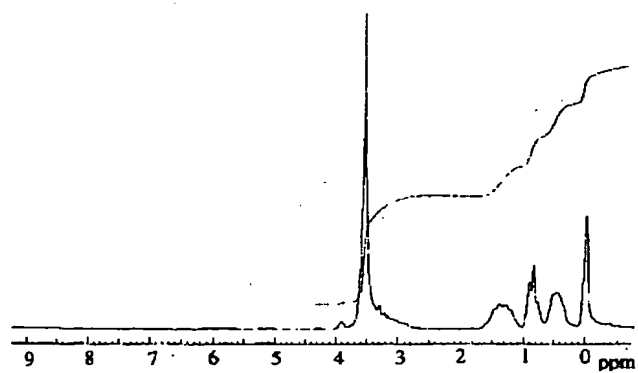
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-213963  
(P2001-213963A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 77/12		C 0 8 G 77/12	4 J 0 3 5
77/46		77/46	4 J 0 3 8
C 0 9 D 183/12		C 0 9 D 183/12	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-27960 (P2000-27960)	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22) 出願日	平成12年2月4日 (2000.2.4)	(72) 発明者	磯田 裕一 熊本県水俣市築地8-314
		(72) 発明者	松村 功三郎 熊本県水俣市陣内二丁目6番8号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、その製造方法、およびコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーとの相溶性が良好で、添加量が多くても白濁などの弊害がなく、ポリマーと配合することができるポリシルセスキオキサン、また、トップコート、光学系用途などに好適なコーティング剤を提供する。

【解決手段】 末端 S i H 含有ポリシルセスキオキサン\*

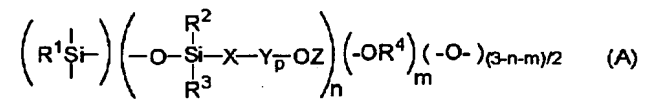
\* と一般式

【化1】



で示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレンとを、遷移金属系触媒の存在下で反応させて、式 (A)

【化2】



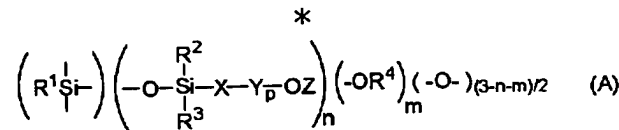
{R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>はC1~20のアルキル、C4~10のシクロアルキル、C6~10のアリール含有基; XはC2~20のアルキレンであり; X'はC2~20のアルケニル; Yは-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-または-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-; pは、(Y<sub>p</sub>)の平均分子量が100~4000を満足する

数; Zは水素、C1~20のアルキル、C4~10のシクロアルキル、C6~10のアリール含有基であり; n=0, 1~3, 0, m=0~2, 0, n+m=0, 1~3, 0.}で表される組成を有する数平均分子量が500~10000のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(A)

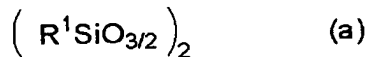
\*【化1】



〔式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール含有基であり；Xは炭素数が2～20のアルキレン基であり；Yは $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であり；pは、ポリオキシアルキレンセグメント( $\text{Y}_p$ )の平均分子量が100～4000を満足する数であり；Zは水素、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール含有基であり； $n=0.1\sim3.0$ 、 $m=0\sim2.0$ 、 $n+m=0.1\sim3.0$ である。〕で表される組成を有する数平均分子量が500～10000の範囲にあるポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【請求項2】 一般式(a)

【化2】



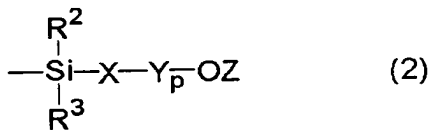
〔ただし $\text{R}^1$ は前記と同じ〕で表される構造単位の連鎖および一般式(b)および(c)

【化3】



〔ただし、Wは、すべて次式(2)で示される基、または次式(2)で示される基と次式(3)で示される基とからなる

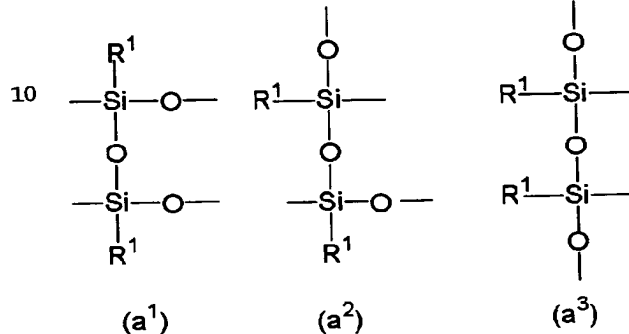
【化4】



〔ただし $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、X、Y、p、Zは前記と同じ。〕で表される構造単位からなり、構造単位の含有モル比〔(d) : [(b) + (c)]〕が1 : 0.1～1 : 3である請求項1に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【請求項3】 前記式(a)で示される構造単位の連鎖が、一般式(a<sup>1</sup>)、(a<sup>2</sup>)および(a<sup>3</sup>)

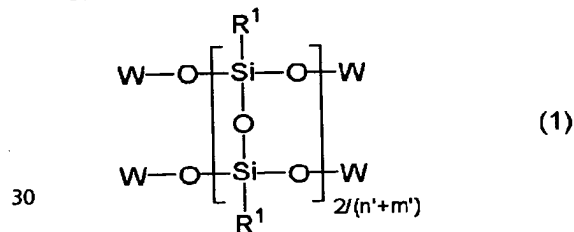
【化5】



〔 $\text{R}^1$ の定義は前記と同じである。〕で表される構造単位の群から選ばれた一種または二種以上の構造単位の結合からなる請求項2に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【請求項4】 一般式

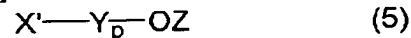
【化6】



〔ここで $n'$ および $m'$ は、それぞれ前記式(a)で示される構造単位1モルに対する末端基 $\text{W}-\text{O}-$ と $\text{W}-$ の含有モル数を示し、 $n'=0.1\sim2.0$ 、 $m'$ は1.9以下、 $n'+m'=0.1\sim2.0$ であり、その他の各記号の定義は前記と同じである。〕で表される請求項2に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【請求項5】 末端に $\text{SiH}$ 基を有するポリシルセスキオキサンと一般式(5)

【化7】



〔 $\text{X}'$ は炭素数が2～20のアルケニル基であり；Yは $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であり；pは、ポリオキシアルキレンセグメント( $\text{Y}_p$ )の平均分子量が100～4000を満足する数であり；Zは水素、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール含有基で

3

ある。)で示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレンとを、遷移金属系触媒の存在下で反応させることを特徴とするポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

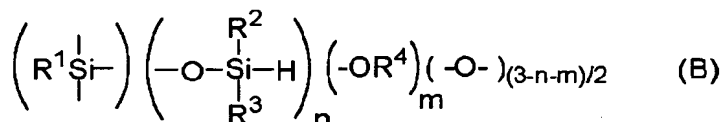
【請求項6】 前記末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、一般式(d)



で表されるオルガノトリクロロシラン1モルに対して、一般式(e)



で表されるオルガノモノクロロシランをnモルおよび一般式(f)

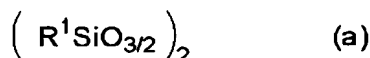


(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり；n=0、1~3、0、m=0~2、0、n+m=0、1~3、0である。)で表される組成からなる数平均分子量が500~10000の範囲にあるSiH基含有ポリシルセスキオキサンであることからなる請求項5に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項8】 末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、つぎに示すSiH基含有ポリシルセスキオキサン

(一般式(a))

【化9】



(ただしR<sup>1</sup>は前記と同じ)で表される構造単位1モルに対して、一般式(b<sup>1</sup>)および(c<sup>1</sup>)

【化10】



(ただし、W<sup>1</sup>は、すべて次式(6)で表される基、または次式(6)で示される基および次式(3)で示される基からなる

【化11】

4

\*で表されるアルコールmモルを、(上記式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり、また、n=0、1~3、0、m=0~2、0、n+m=0、1~3、0である。)

水の存在下で反応させることにより得られるSiH基含有ポリシルセスキオキサンであることからなる請求項5に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【請求項7】 前記末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、式(B)

【化8】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>の定義は前記と同じである。)で示される構造単位0、1~3、0モルを有するSiH基含有ポリシルセスキオキサン}であることからなる請求項5に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

30 【請求項9】 請求項1~4項のいずれか一項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、ポリオールおよび硬化剤を含有するコーティング剤。

【請求項10】 請求項5~8項のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、ポリオールおよび硬化剤を含有するコーティング剤。

【請求項11】 請求項1~4項のいずれか一項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンおよびポリオールにより形成される塗膜。

40 【請求項12】 請求項5~8項のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンおよびポリオールにより形成される塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

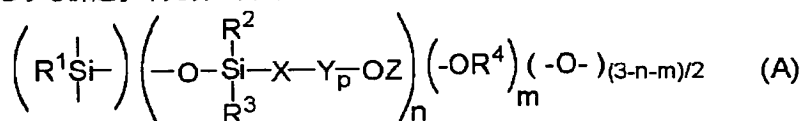
【従来の技術】 ポリオルガノシロキサンは、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、アルキッド樹脂などの有機ポリマーに配合してコーティング剤として被塗物に塗装することにより該化合物の有する撥水性などの表面改質機能を被塗物に付与することができる有用な材料

50

である。しかしながら、ポリオルガノシロキサンと該有機ポリマーとは、一般的に相溶性が乏しく、ポリオルガノシロキサンの大半を占めるポリジメチルシロキサンを配合したコーティング剤は白濁することが多い。該化合物の代わりに特開平9-95536、特開昭62-225533、特開昭61-127733、特開昭59-120633、特開昭59-12932、特開昭55-135136、特開昭55-135135、特開昭55-131022、特開昭55-125121、特開昭55-123620、特開昭49-40398に記載されるポリオキシアルキレン基を導入したポリジメチルシロキサンを使用した場合においては、コーティング剤の白濁は抑えられるが、該コーティング剤を被塗物に塗装した時にその塗膜が白化してしまう問題があり、未だ相溶性の面で不充分であった。一方、ポリジメチルシロキサン骨格ではなく、ケイ素原子が1に対して酸素原子が1.5になる割合で構成されるポリオルガノシロキサンはポリシルセスキオキサンと呼ばれており、その機能が注目されている。

【0002】

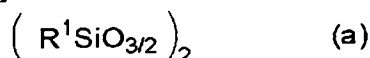
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、各種\*



{式中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり；Xは炭素数が2~20のアルキレン基であり；Yは $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2-$ または $-OCH_2CH(CH_3)-$ であり；pは、ポリオキシアルキレンセグメント( $Y_p$ )の平均分子量が100~4000を満足する数であり；Zは水素、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり；n=0、1~3、0、m=0~2、0、n+m=0、1~3、0である。}で表される組成を有する数平均分子量が500~10000の範囲にあるポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【0006】2. 一般式(a)

【化13】



{ただし $R^1$ は前記と同じ}で表される構造単位の連鎖および一般式(b)および(c)

【化14】

\*有機ポリマーとの相溶性が良好であり、添加量が多くなっても白濁などの弊害がなく、幅広い割合で有機ポリマーと配合することが可能なポリシルセスキオキサンおよびその製造方法を提供することである。また、撥水性、耐水性、耐候性などを付与することができる、トップコート、光学系用途などに好適なコーティング剤を提供することである。

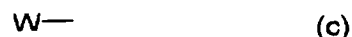
【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者らはポリシルセスキオキサンに着目して鋭意研究を重ねた結果、オルガノトリクロロシランとオルガノモノクロロシランを所定量の水で共加水分解することで得られるSiH基含有ポリシルセスキオキサンにポリオキシアルキレン基含有不飽和化合物を特定の遷移金属触媒の存在下でヒドロシリル化反応させることにより、ポリオキシアルキレン基含有の新規なポリシルセスキオキサンを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンは、つぎの1~4項で示される。

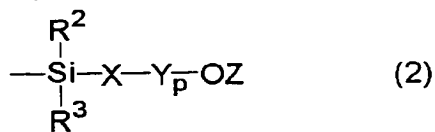
20 【0005】1. 式(A)

【化12】



ただし、Wは、すべて次式(2)で示される基、または次式(2)で示される基と次式(3)で示される基とからなる

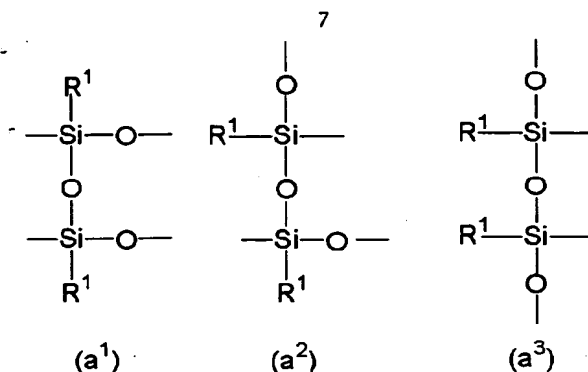
【化15】



(ただし $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、X、Y、p、Zは前記と同じ。)で表される構造単位からなり、構造単位の含有率比{(d):[(b)+(c)]}が1:0、1~1:3である前記1項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【0007】3. 前記式(a)で示される構造単位の連鎖が、一般式(a<sup>1</sup>)、(a<sup>2</sup>)および(a<sup>3</sup>)

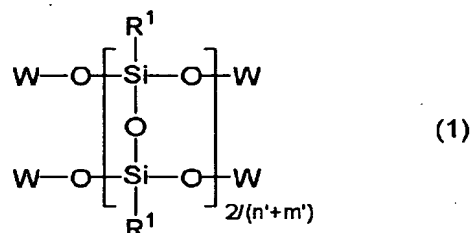
【化16】



(R<sup>1</sup>の定義は前記と同じである。)で表される構造単位の群から選ばれた一種または二種以上の構造単位の結合からなる前記2項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【0008】4. 一般式

【化17】

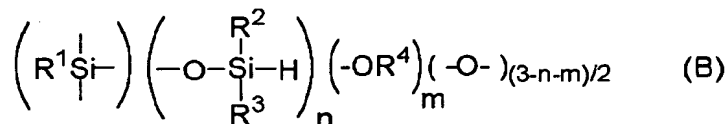


(ここでn'およびm'は、それぞれ前記式(a)で示される構造単位1モルに対する末端基W-OとW-の含有モル数を示し、n' = 0.1~2.0、m'は1.9以下、n' + m' = 0.1~2.0であり、その他の各記号の定義は前記と同じである。)で表される前記2項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン。

【0009】本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法は、つぎの5~8項に示される。

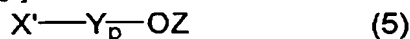
【0010】5. 末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンと一般式(5)

\*



{式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり；n = 0.1~3.0、m = 0~2.0、n + m = 0.1~3.0である。}で表される組成からなる数平均分子量が500~10000の範囲にあるSiH基含有ポリシルセスキオキサンであることからなる前記5項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

\*【化18】



{X'は炭素数が2~20のアルケニル基であり；Yは-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-または-OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-であり；pは、ポリオキシアルキレンセグメント(Y<sub>p</sub>)の平均分子量が100~4000を満足する数であり；Zは水素、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基である。}で示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレンとを、遷移金属系触媒の存在下で反応させることを特徴とするポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【0011】6. 前記末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、一般式(d)



で表されるオルガノトリクロロシラン1モルに対して、一般式(e)



で表されるオルガノモノクロロシランをnモルおよび一般式(f)



で表されるアルコールmモルを、(上記式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基、炭素数6~10のアリール含有基であり、また、n = 0.1~3.0、m = 0~2.0、n + m = 0.1~3.0である。)

30 水の存在下で反応させることにより得られるSiH基含有ポリシルセスキオキサンであることからなる前記5項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

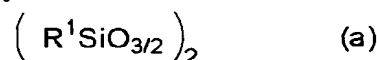
【0012】7. 前記末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、式(B)

【化19】

【0013】8. 末端にSiH基を有するポリシルセスキオキサンが、つぎに示すSiH基含有ポリシルセスキオキサン

{一般式(a)}

【化20】



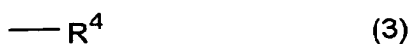
{ただしR<sup>1</sup>は前記と同じ}で表される構造単位1モルに対して、一般式(b<sup>1</sup>)および(c<sup>1</sup>)

【化21】



(ただし、 $W^1$ は、すべて次式(6)で表される基、または次式(6)で示される基および次式(3)で示される基からなる

【化22】



( $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ の定義は前記と同じである。)で示される構造単位(6)の0、1~3、0モルを有するSiH基含有ポリシルセスキオキサン}であることからなる前記5項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法。

【0014】本発明のコーティング剤は、つぎの9および10項で示される。

9. 前記1~4項のいずれか一項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、ポリオールおよび硬化剤を含有するコーティング剤。

10. 前記5~8項のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、ポリオールおよび硬化剤を含有するコーティング剤。

【0015】本発明の塗膜は、つぎの11および12項で示される。

11. 前記1~4項のいずれか一項に記載のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンおよびポリオールのにより形成される塗膜。

12. 前記5~8項のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンおよびポリオールにより形成される塗膜。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明における化学式の置換基の具体例を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ で示される置換基として、直鎖状もしくは分岐状アルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどがあげられる。シクロアルキル基としてはシクロペンチル、シクロヘキシルなどをあげることができる。また、アリール含有基としては、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ベンジル、フェネチルなどを挙げることができ

る。それらの中で、特に好ましい置換基として、 $R^1$ の場合はメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ヘキシル、フェニルが、 $R^2$ 、 $R^3$ の場合はメチル、 $R^4$ の場合はメチル、エチル、 $i$ -プロピルが挙げられる。

【0017】Xで示される置換基としてはエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレンなどを例示することができる。

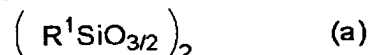
10 特に好ましいXとしてはトリメチレン基が挙げられる。

【0018】Zで示される置換基としては具体的には、水素原子；メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ベンジル、フェネチルなどアリール含有基を例示することができる。それらの中では、特に水素もしくはメチル基が好ましい。

【0019】 $Y_p$ は、ポリオキシアルキレンセグメントを表し、 $p$ は、ポリオキシアルキレンセグメント( $Y_p$ )の平均分子量が100~4000を満足する数であり、3~460の値が好ましい。また特に好ましいYとしては $-OCH_2CH_2-$ である。

【0020】本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンにおいて、一般式(a)

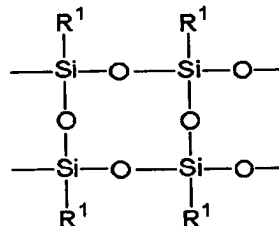
【化23】



30

{ただし $R^1$ は前記と同じ}で表される構造単位の連鎖とは、前記式(a)、(a')および(a'')で表される構造単位の群から選ばれた一種または二種以上の構造単位の結合であり、たとえば、次式のような梯子状の結合連鎖

【化24】



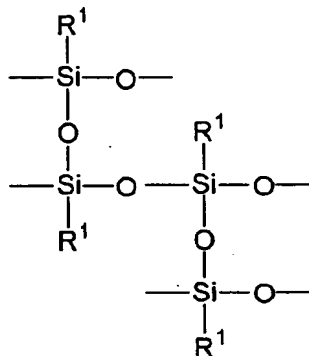
あるいは、次式のような結合連鎖

【化25】

40

50

11



が考えられるが、本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンは、これらの結合の混合連鎖であり、これらの連鎖の側鎖または末端基として $\text{WO-}$ または $\text{W-}$  ( $\text{W}$ の定義は前記と同じ)が結合されたものである。

【0021】本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンは、末端に $\text{Si}$ と結合する水素原子を有するいわゆる $\text{SiH}$ 含有ポリシルセスキオキサンと式(5)

【化26】



で示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレンとを、ヒドロシリル化反応により付加反応させることにより製造することができる。この反応において、 $\text{SiH}$ 含有ポリシルセスキオキサンの $\text{SiH}$ 1モルに対して、アルケニル基を有するポリオキシアルキレンを1.0~2.0モル使用するのが好ましい。1.0モルより少ないと生成物中に酸、塩基に対して不安定な未反応の $\text{SiH}$ 含有ポリシルセスキオキサンが残存する、2.0モル以上になると未反応のアルケニル基を有するポリオキシアルキレンが系中に残存し、これを取り除くことが難しくなるため好ましくない。反応温度は通常ヒドロシリル化反応を行う温度である $50^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 $50^\circ\text{C}$ 以下では反応がスムーズに進行せず反応時間が長くなる傾向にある。 $150^\circ\text{C}$ 以上ではシロキサン鎖の切断などの副反応が進行する場合があるので好ましくない。

【0022】一般式(5)で示されるで示されるアルケニル基を有するポリオキシアルキレンには以下のような市販品を使用することができ、例えば日本油脂(株)製の次のようなものが例示される。

”ユニオックスPKA-5001” ( $\text{X}'$ がアリル基で、 $\text{Y}$ が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である平均分子量200のポリエチレングリコールモノアリルエーテル)；

”ユニオックスPKA-5002” ( $\text{X}'$ がアリル基で、 $\text{Y}$ が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である平均分子量400のポリエチレングリコールモノアリルエーテル)；

”ユニオックスPKA-5003” ( $\text{X}'$ がアリル基

12

で、 $\text{Y}$ が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である平均分子量450のポリエチレングリコールモノアリルエーテル)；

”ユニオックスPKA-5004” ( $\text{X}'$ がアリル基で、 $\text{Y}$ が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である平均分子量750のポリエチレングリコールモノアリルエーテル)；

”ユニオックスPKA-5005” ( $\text{X}'$ がアリル基で、 $\text{Y}$ が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ である平均分子量1500のポリエチレングリコールモノアリルエーテル)；

10 ”ユニセーフPKA-5014” ( $\text{X}'$ がアリル基で、 $\text{Y}$ は $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ である平均分子量1500のポリブタジエングリコールモノアリルエーテル)。

【0023】ヒドロシリル化反応に用いられる触媒としては一般に周期律表第VIII族金属元素が好ましく、具体的には、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウムなどが例示されるが、特に白金もしくはロジウムと各種オレフィンとのコンプレックスが好適に用いられる。これらの触媒は溶媒に溶解するいわゆる均一系触媒や、カーボン、シリカなどに担持させた担持触媒、ホスフィンやアミン、酢酸カリウムなどを助触媒とした触媒のいずれの形態でも使用できる。触媒量はポリシルセスキオキサン中の $\text{SiH}$ 基1モルに対し $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-6}$ モル程度が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上を用いても触媒が過剰となり不経済であり、 $1 \times 10^{-6}$ モル未満では微量の妨害物質の影響を受けやすく、安定した反応成績を得られない場合があるので好ましくない。

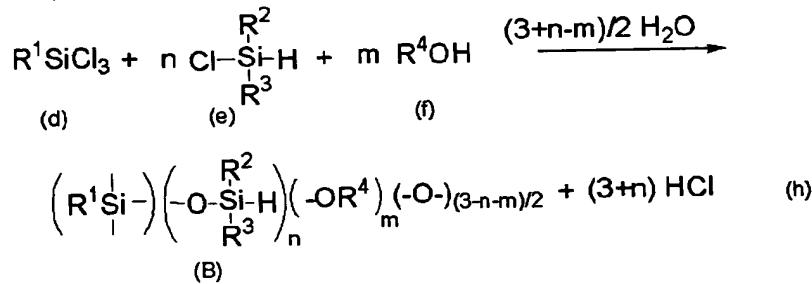
【0024】反応溶媒は必ずしも必要ではないが、必要に応じて反応を阻害するものでなければ適当な溶媒を使用してもよいが、ポリシルセスキオキサン、ポリオキシアルキレン化合物の両者を均一に溶解する能力のあるトルエン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、酢酸ブチルなどの溶媒が好ましい。アルケニル基を有するポリオキシアルキレンは吸湿性があるために、通常少量の水含有しているため、ヒドロシリル化反応を安定してスムーズに行うためには、反応前にトルエンなどと共沸して脱水するのが好ましい。ヒドロシリル化反応の進行を追跡する手段としては、例えば赤外吸収スペクトル分析により $\text{SiH}$ 伸縮振動の減少を追跡する方法、あるいは $^1\text{H-NMR}$ により $\text{Si-H}$ プロトンの減少を追跡する方法、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより両ポリマーの組成を追跡する方法などが挙げられるが、測定の簡便性、あるいは信頼性という観点から赤外吸収スペクトルによる方法が好適である。反応の終了を確認した後、系中に残存する過剰量のポリオキシアルキレン成分は、カラムクロマトグラフィーにより分離除去することができる。固定層にはシリカゲルなどの通常用いられる充填剤が使用でき、移動層にはトルエン、メタノールなどの溶媒を使用できる。

50 【0025】本発明の製造方法に用いる $\text{SiH}$ 含有ポリ

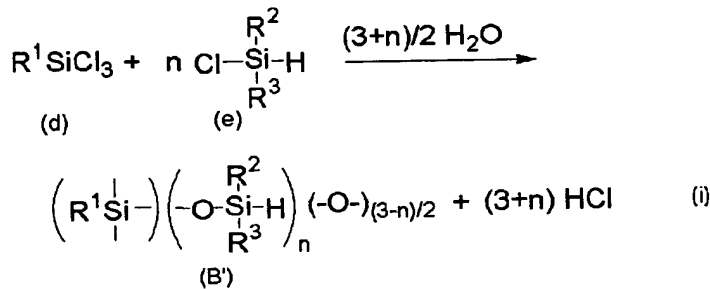
13  
シルセスキオキサンは、つぎの反応式 (h) および  
(i) により製造できる。

\*【化27】

\*

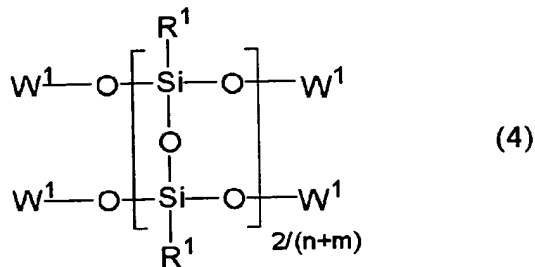


【化28】



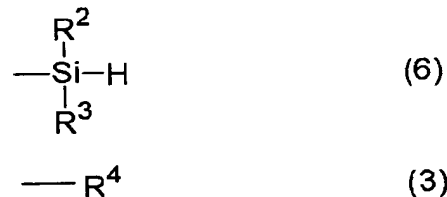
【0026】すなわち、反応式 (h) は、オルガノトリクロロシラン (d) とオルガノモノクロロシラン (e) にアルコール (f) を反応させて後、所定量の水により加水分解縮合して Si H 含有ポリシルセスキオキサン (B) が得られる。また、反応式 (i) は、オルガノトリクロロシラン (d) とオルガノモノクロロシラン (e) を、所定量の水により加水分解縮合して Si H 含有ポリシルセスキオキサン (B') が得られる (反応 (h) において  $m=0$  の場合)。反応はオルガノトリクロロシラン (d) 1 モルに対してオルガノモノクロロシラン (e) の  $n$  モル、アルコール (f) の  $m$  モル、水の  $(3+n-m)/2$  モルである。 $n$  は 0.1~3.0、 $m$  は 0~2.0 の範囲の値であり、 $n+m$  は 1~3.0 である。式 (1) で示される梯子状構造のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを得るためには、一般式 (4)

【化29】



(ただし、 $\text{W}^1$  は、すべて式 (6) で表される基、または式 (6) で示される基および式 (3) で示される基からなる

【化30】



また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は前記と同じ) で表される Si H 含有ポリシルセスキオキサンが必要であるが、その場合は上記反応式 (h)、(i) における  $n+m$  は 2 以下好ましく 1 以下であり、その値が小さいほど高分子量のものが得られる。

【0027】本発明のコーティング剤は、本発明に係わるポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンとポリオールおよび硬化剤から構成される。必要に応じて硬化触媒および添加剤などを配合してもよい。また、該ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン、ポリオールおよび硬化剤はそれぞれ 2 種類以上を併用してもよい。

【0028】ポリオールとしては、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、フッ素含有ポリオール、ポリビニルアルコール、ポリウレタンポリオールなどが例示される。アクリルポリオールの市販品としては、例えば大日本インキ化学工業 (株) 製の“アクリディック” (商標)、武田薬品工業 (株) 製の“タケラック” (商標) UA シリーズ、日立化成工業 (株) 製の“ヒタロイド” (商標)、三菱レーヨン (株) 製の“ダイヤモンド” (商標) などが挙げられる。ポリエステルポリオールの市販品としては、例えば武田薬品工業 (株) 製

30

40

50



の“ケラック”商標) Uシリーズなどがあげられる。また、フッ素含有ポリオールとしては、例えば旭硝子(株)製の“ルミフロン”(商標)などが挙げられる。  
 【0029】硬化剤としてはポリオールの水酸基と反応しうるイソシアネート化合物およびメラミン化合物などが挙げられるが、中でもイソシアネート化合物が好適に使用できる。イソシアネート化合物の具体例としては、脂肪族系のイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはこれらの多価アルコール付加タイプ、ビュレットタイプ、トリマータイプ;芳香族系のキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、およびブロックイソシアネート化合物が挙げられる。イソシアネート化合物の市販品としては、例えば武田薬品工業(株)製の“タケネート”(商標)、日本ポリウレタン工業(株)製の“コロネート”(商標)、旭化成工業(株)製の“デュラネート”(商標)などが挙げられる。イソシアネート化合物は、1種のみ単独で使用する事ができるし、2種以上を併用することもできる。

【0030】該ポリオールと、該ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンとの配合割合はポリオールの固形分100重量部に対してポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを0.1~20重量部とすることが好ましい。0.1重量部以下では撥水性などのポリオルガノシロキサンの持つ特性を発揮しにくくなり、20重量部以上を配合してもその効果は十分であり経済性を考慮すると不利になる。該イソシアネート化合物の配合割合は該ポリオールのOH価から求めることができる。OH基1モルに対するNCO基のモル数(NCO比)が、0.1~2とすることが好ましい。NCO比が0.1未満では、得られる塗膜の耐溶剤性などが充分とは言えず、NCO比が2を越える場合は、塗膜の加工性が不良となる傾向がある。

【0031】本発明のコーティング剤には、架橋反応を促進するためにジブチル錫ジラウレート、アルミニウムトリスアセチルアセテートなどの硬化触媒を使用してもよい。さらに必要に応じて脱水剤、顔料、分散剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、たれ防止剤、レベリング剤、艶消し剤、擦り傷防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、および抗菌剤などの添加剤を添加してもよい。添加剤の使用割合は特に制限はなく、用途に応じてポリオールに対して公知慣用の使用割合を添加して使用することができる。

【0032】本発明の塗膜は、ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを含有したコーティング剤を塗布することにより得られる。その方法としては、ロールコーター法、ブレードコーター法、グラビアコーター法、ヒートコーター法、カーテンフローコーター法、浸漬塗布法およびスプレー塗布法のいずれを用いてもよ

く、基材の片面または両面に塗布することができる。塗布後、常温~300℃の任意の温度で硬化させることができるが、溶剤の揮散促進、架橋反応の促進のためには60~250℃の温度で5秒~60分間加熱乾燥することが好ましい。硬化温度が高い程、硬化時間は短くてでき、硬化触媒を併用することでさらに硬化時間を短縮できる。また、塗装後に架橋反応を促進させるためには塗布乾燥後の塗装物を30~120℃の温度で1~7日間養生処理することもできる。

10 【0033】本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを含有したコーティング剤の被塗物として、金属、無機材料、プラスチック、および複合材料が挙げられる。金属としては、ステンレス、アルミニウム、ブリキ、トタン、軟鋼板、銅、真鍮、各種メッキ鋼板およびチタンなどが挙げられる。化成処理、アルマイト処理などの表面処理を施した金属基材でも好適に使用できる。無機材料としては、ガラス、モルタル、スレート、コンクリート、および瓦などが挙げられる。プラスチックとしては、表面処理を施したポリプロピレン、  
 20 ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエステル、ゴムおよびエラストマーなどのプラスチック成形品およびこれらをフィルム状に加工した製品などが挙げられる。複合材料としては、繊維強化熱硬化性プラスチック(FRP)、繊維強化熱可塑性プラスチック(FRTP)、積層板および金属と有機物を圧着したサンドイッチ材、金属蒸着膜したプラスチックなどが挙げられる。本発明のコーティング剤はポリオルガノシロキサンを含有することにより耐水性、耐候性に優れており、  
 30 屋外用の建材用、車用のトップコートなどに好適に使用することができる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の例によって何ら限定されるものではない。実施例における物性測定はつぎの方法で行った。

赤外吸収スペクトル：日本分光(株)製 “IR-700”を用い、液膜法で行った。

<sup>1</sup>H-NMR：日本電子工業(株)製 “FX-90Q”を用い、溶媒 CDCl<sub>3</sub>で行った。

ポリシルセスキオキサンの数平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算数平均分子量をつぎの条件で測定した。

カラム：東ソー(株)製カラムG4000X、G3000XおよびG2000Xの3本をこの順序に接続し、カラム温度：40℃、溶離液：テトラヒドロフラン、流量：1ml/min、で行った。ポンプは日本分光(株)製 “PU-980”、検出器は日本分光(株)製 “830-RI”を使用した。

50 【0035】コーティング剤の評価：コーティング剤を

ガラス板上にWet膜厚150μmのアブリケーターを用いて塗装し、10分間風乾したのち熱風中120℃で30分間硬化を行ない塗膜を形成し、この塗膜についてつぎの物性を測定した。

水の接触角：接触角計（協和界面科学（株）製”CADT型”）を用いて、塗膜上に滴下した水滴の接触角を測定した。

塗膜の濁度：日本電色工業（株）製”NDH-300A”を用いた。

塗膜の外観：目視により次の基準で評価した。

○ . . . . . 透明、 × . . . . . 白化

#### 【0036】実施例1

(I) SiH基含有ポリシルセスキオキサン調製

滴下漏斗、冷却管、サンプリング管、温度計が取り付けられて乾燥窒素置換された500ml四ツ口フラスコに、n-プロピルトリクロロシラン177.5g (1.00mol)、ジメチルクロロシラン47.3g (0.5mol) およびトルエン46.1gを仕込んで、更に系内を十分に窒素置換した。この仕込んだ混合液をマグネティックスターラーで攪拌しながら氷浴上で5℃以下に保ち、滴下漏斗よりテトラヒドロフラン (THF) 63g、水31.5g (1.75mol) の混合液を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスで80℃まで加熱し1時間熟成した。トリエチルアミン20.2gを添加し反応液を塩基性として1時間加熱攪拌後、痕跡量のSiに結合するCl原子を除去するために水4.5gを加えて、2時間熟成した。得られたスラリーを酢酸水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水の順で洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し103gの無色透明のSiH基含有ポリシルセスキオキサン〔式(B)において、 $R^1=n-C_3H_7$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $n=0.5$ 、 $m=0$ 〕（化合物1）を得た。(II) ポリオキシアリルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造：水分定量管、温度計の取り付けられた100ml三ツ口フラスコに、末端にアリル基を有するポリオキシエチレン（日本油脂（株）製”PKA-5001”、分子量200）16.5g、上記SiH基含有ポリシルセスキオキサン（化合物1）20.0g、トルエン20.0gを仕込み、系内を十分に窒素置換した。この段階で採取した溶液の赤外スペクトルチャートを図1に示す。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながらオイルバスで加熱し2時間還流脱水を行った。釜温を80℃まで下げた後、触媒として1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金錯体3%キシレン溶液19μLをシリンジにて添加し、1時間加熱攪拌した。得られた反応生成液の赤外吸収スペクトル（図2）は、（化合物1）のスペクトル（図1）に見られたSiH伸縮振動に由来する吸収（2128cm<sup>-1</sup>）が完全に消失していることから、付加反応が完結しているこ

とを確認した。得られた反応生成液についてシリカゲルを固定層、トルエンを移動層としたカラムクロマトグラフィーを実施することにより過剰のポリオキシエチレンを除去して、20gの粘潤な液体（化合物2）を得た。この（化合物2）の数平均分子量は1726であった。化合物1および2それぞれの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図3、図4に示した。これらのスペクトルの比較から、化合物2では化合物1に見られるSi-Hプロトンが完全に消失していることが分かる。以上の結果から、化合物2は〔式(A)において、 $R^1=n-C_3H_7$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $X=-(CH_2)_p-$ 、 $Y=-OCH_2CH_2-$ 、 $p=3.5$ 、 $Z=H$ 、 $n=0.5$ 、 $m=0$ 〕である数平均分子量は1726のポリオキシアリルキレン基含有ポリシルセスキオキサンと判断した。

#### 【0037】実施例2

ポリオキシアリルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造：末端にアリル基を有するポリオキシエチレンを（日本油脂（株）製”PKA-5002”、分子量400）37.3g、触媒溶液量を38μLに変更した以外は、実施例1-（II）と同様にして行ない、粘潤な液体（化合物3）30gを得た。この（化合物3）の数平均分子量は2530であった。

#### 【0038】実施例3

(I) SiH基含有ポリシルセスキオキサンの調製

実施例1-（I）に準じてSiH基含有ポリシルセスキオキサン〔式(B)において $R^1=n-C_3H_7$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $n=0.2$ 、 $m=0$ 〕（化合物4）を調製した。(II) ポリオキシアリルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造：SiH基含有ポリシルセスキオキサンの前記（化合物4）に、末端にアリル基を有するポリオキシエチレンを（日本油脂（株）製”PKA-5002”、分子量400）7.8gに、触媒溶液量を30μLに変更した以外は、実施例1-（II）と同様にして行った。23gの粘潤な液体（化合物5）が得られた。この（化合物5）の数平均分子量は3420であった。

#### 【0039】実施例4

(I) SiH基含有ポリシルセスキオキサンの調製

窒素気流下で十分に乾燥した500ml四ツ口フラスコに、滴下漏斗、冷却管、サンプリング管、保護管を取り付け、n-プロピルトリクロロシラン177.5g (1.00mol)、ジメチルクロロシラン23.7g (0.25mol) およびトルエン46.1gを仕込み、系内を十分に窒素置換した。溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら氷浴上で5℃以下に保ち、滴下漏斗よりエタノール11.5g (0.25mol) を約30分かけて滴下した。更に滴下漏斗にTHF54gと水27.0g (1.50mol) の混合液を仕込み、これを約4時間かけて滴下した。滴下終了後、オイルバスで80℃まで加熱し1時間熟成した。トリエチルアミン20.2gを添加し反応液を塩基性として1時間加熱

攪拌後、痕跡量のSiに結合するCl原子を除去するためエタノール9.2gを加えて2時間熟成した。得られたスラリーを酢酸水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、純水の順で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し92.9gの無色透明のSiH基含有ポリシルセスキオキサン〔式(B)において、 $R^1 = n-C_2H_5$ 、 $R^2 = R^3 = CH_3$ 、 $R^4 = C_2H_5$ 、 $n = 0.25$ 、 $m = 0.25$ である。〕(化合物6)を得た。(II)ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンの製造：SiH基含有ポリシルセスキオキサンを上記化合物6に、末端にアシル基を有するポリオキシエチレンを(日本油脂(株)製”PKA-5002”、分子量400)21.0gに、触媒溶液量を31 $\mu$ Lに変更した以外は、実施例1-(II)と同様にして行った。粘稠な液体(化合物7)30gが得られた。この(化合物7)の数平均分子量は2430であった。

#### 【0040】実施例5

##### コーティング剤の製造

実施例1-(II)で得られたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン(化合物2)の1.0g、\*

\*アクリルポリオール{(OH価51.1、NV50%)大日本インキ化学工業(株)製”A-801”}の20.0g、ポリイソシアネート{(NCO含量12.6%)武田薬品工業(株)製”タケネートD-160N”}の6.1g(ポリイソシアネートのNCO/アクリルポリオールのOH=1mol/1mol)を50mlスクリーン管に入れて十分に攪拌し、コーティング剤を得た。このコーティング剤を使用して所定の方法で得られた塗膜の物性を表1に示す。

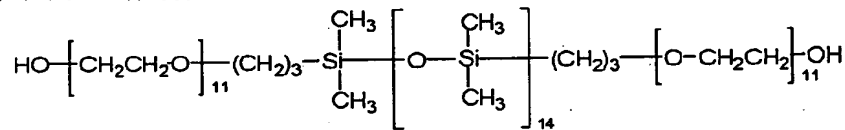
#### 【0041】実施例6、7

実施例5で用いたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンをそれぞれ実施例2、3で合成した化合物3、5に変更した以外は実施例5と同様にして実施した。

#### 【0042】比較例1

実施例5で添加したポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを、下記式で示されるポリオキシアルキレン基含有ポリジメチルシロキサン(チッソ(株)製”XT-3000”(化合物8))に変更した以外は実施例5と同様にして実施した。

#### 【化31】



#### 【0043】比較例2

実施例5で用いたたポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを添加せずに実施した。

#### 【0044】比較例3-5

ポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン(化合物2)をSi-H基含有ポリシルセスキオキサン※

※の(化合物1)、(化合物4)、(化合物6に変更した以外は、実施例5と同様にして実施した。その物性値を表1に示す。

#### 30 【0045】

##### 【表1】

	ポリシルセスキ オキサン	外観 *1)	濁度 %	水接触角 °
実施例5	化合物2 *2)	○	0.0	94
実施例6	化合物3 *2)	○	0.0	90
実施例7	化合物5 *2)	○	0.0	93
実施例8	化合物7 *2)	○	0.0	90
比較例1	化合物8 *4)	×	1.4	86
比較例2	—	○	0.0	81
比較例3	化合物1 *3)	×	71.2	96
比較例4	化合物4 *3)	×	66.4	90
比較例5	化合物6 *3)	×	74.0	92

\*1) ○:透明、×:白化

\*2) 本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサン

\*3) Si-H基含有ポリシルセスキオキサン

\*4) ポリオキシアルキレン基含有ポリジメチルシロキサン

【0046】以上のようにアクリルポリオールにポリイソシアネートを用いて硬化する系に、本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを配合したところ、透明性に優れた塗膜が得られ、かつ塗膜に撥水性の付与が達成された。(実施例5~8)これに対してポリジメチルシロキサンにポリオキシアルキレン鎖を付与した化合物の場合は、相溶性が不十分であり塗膜が白化した。(比較例1)また、ポリオキシアルキレン鎖を付与する前のSi-H基含有ポリシルセスキオキサンで同様の試験を実施したところ撥水性の機能は変わらないものの、塗膜は酷く白化した。(比較例3~5)

【0047】

【発明の効果】本発明のポリオキシアルキレン基含有ボ\*

\* リシルセスキオキサンは各種有機ポリマーとの相溶性が良好であり、添加量が多くなっても白濁などの弊害がなく、幅広い割合で有機ポリマーと配合することが可能である。また、本発明のコーティング剤は、本発明のポリオキシアルキレン基含有ポリシルセスキオキサンを含むために極めて透明な塗膜が得られる。そのために塗装外観、仕上がり感を気にするトップコート用途または光学系用途などに好適に使用できるとともに、塗装により、被塗物に撥水性、耐水性、耐候性などを付与することができるので、その応用範囲は広い。

【図面の簡単な説明】

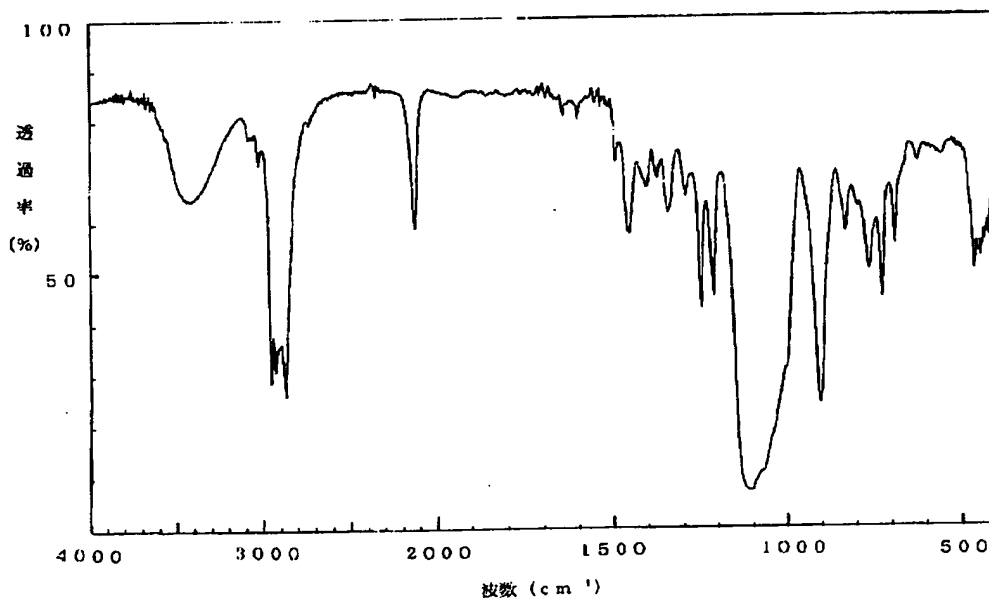
【図1】は実施例1において触媒添加前の赤外吸収スペクトルチャートである。

【図2】は実施例1において触媒添加後の赤外吸収スペクトルチャートである。

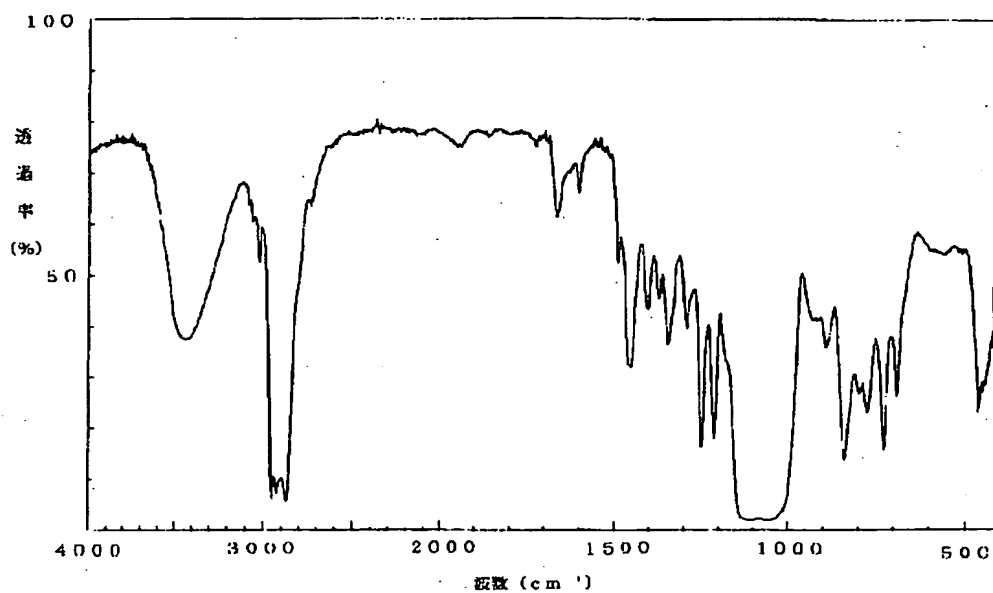
【図3】は化合物1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルチャートである。

【図4】は化合物2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルチャートである。

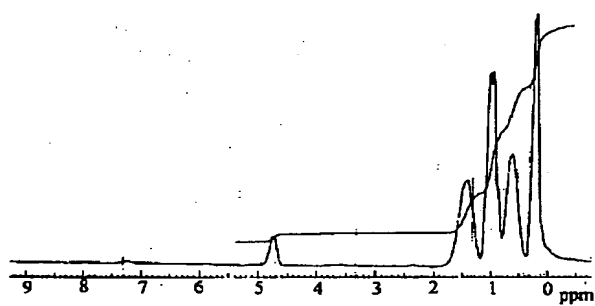
【図1】



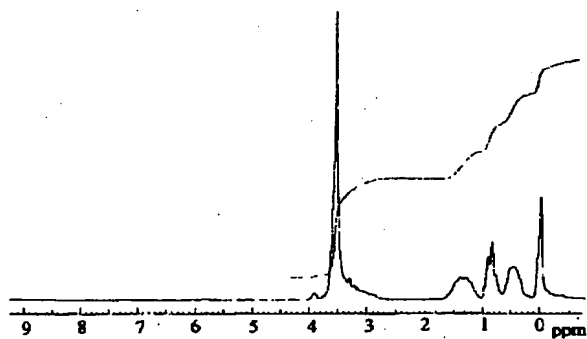
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J035 BA12 CA01K CA02U GA08  
 GB05 LA03 LB01  
 4J038 CD092 CE022 CG142 CH122  
 DA162 DD002 DG002 DG112  
 DG192 DG272 DG282 DG302  
 DL051 GA02 GA03 KA03  
 LA02 MA14 MA16 NA03 NA04  
 NA07 PB05 PB07 PC02 PC03  
 PC04 PC07 PC08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**